



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 16/30, 14/06, B05D 7/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/63129</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01326</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Mai 1999 (04.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 24 364.2 30. Mai 1998 (30.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).</p> <p>(72) Erfinder; and (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RAUSCHNABEL, Johannes [DE/DE]; Augustenstrasse 97, D-70197 Stuttgart (DE). VOIGT, Johannes [DE/DE]; Stoeckhofstrasse 47, D-71229 Leonberg (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CZ, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>	

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A COATING SYSTEM TO SURFACES

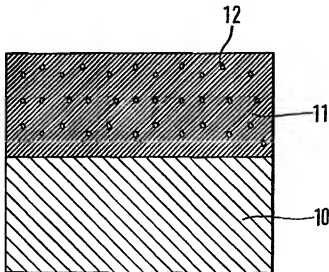
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES SCHICHTSYSTEMS AUF OBERFLÄCHEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for applying an anti-wear coating system (1) with optical properties to surfaces. Said anti-wear coating system consists of an anti-wear matrix (11) which is applied using a PECVD technique and optically functional intercalations in the form of particles (12) or intermediate layers which are inserted using a PVD procedure. The chemistry of the intercalation is influenced by the process gas from the PECVD deposition and/or the matrix coating. The use of plasma polymerisation for the PECVD process and atomization for depositing the intercalation are especially advantageous. In a preferred configuration, the optical function consists of the protection of plastics against UV by dispersion, absorption or reflection of the UV portion of the light.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Aufbringen von Verschleißschutzschichten (1) mit optischen Eigenschaften vorgeschlagen, welches aus einer Verschleißschutzmatrix (11) besteht, die mit Hilfe eines PECVD-Verfahrens abgeschieden wird, und optisch funktionale Einlagerungen in Form von Partikeln (12) oder Zwischenlagen, die mit Hilfe eines PVD-Prozesses eingelagert werden, aufweist. Dabei wird die Chemie der Einlagerung vom Prozessgas der PECVD-Abscheidung und/oder der Matrixschicht beeinflusst. Insbesondere die Plasmapolymersation als PECVD-Prozess und das Zerstäuben zur Abscheidung der Einlagerung hat sich als vorteilhaft erwiesen. In einer bevorzugten Ausführung besteht die optische Funktion im UV-Schutz von Kunststoffen durch Streuung, Absorption oder Reflexion des UV-Anteils des Lichtes.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Braziliien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINES SCHICHTSYSTEMS AUF OBERFLÄCHEN

5

10

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Verschleißschutz-Mehrlagenschichten mit optischen Eigenschaften auf Oberflächen gemäß der Gattung des Hauptanspruchs.

Stand der Technik

20

25

30

35

Es ist bekannt, mittels verschiedener Techniken, beispielsweise Laserpolymerisation, reaktives Sputtern oder Galvanisieren, Schichten auf Substrate aufzubringen. In der US-PS 4,830,873 ist beschrieben, dünne transparente Schichten auf die Oberfläche von optischen Elementen durch Plasmapolymersation von Silizium-Ausgangsverbindungen aufzubringen. Die dabei entstandenen Polysiloxanschichten sind sehr hart und transparent. In der US-PS 4,619,865 ist ein Verfahren beschrieben, Verschleißschutzschichten, insbesondere Mehrlagenschutzschichten mittels Magnetron Sputtern aufzubringen. Jede Schicht hat dabei unterschiedliche Härte- oder Abriebfestigkeit. In diesen Mehrlagenschichten können auch verschiedene Schichteigenschaften miteinander kombiniert werden, beispielsweise wirkt eine Schicht als Diffusionsbarriere für Wasserdampf, die zweite Schicht ist extrem hart und die dritte Schicht kann z.B. elektrisch isolierend sein.

- Bislang ist es jedoch noch nicht befriedigend gelöst, andere Substrate als Stahl, Keramik oder Glas, insbesondere Kunststoffe, ausreichend verschleißresistent zu gestalten. Sollen beispielsweise Kunststoffe mechanisch belastet werden, so müssen beispielsweise Kunststoffformteile mit Verschleißschutzbeschichtungen versehen werden. Es ist zu diesem Zweck bekannt, daß neben dem Aufbringen einer kratzfesten Schutzlackschicht auch mittels Plasmapolymerisation beispielsweise verschleißresistente Polysiloxanschichten aufgebracht werden können. Oftmals ist es jedoch aufgrund des verwendeten Substrates, beispielsweise Polycarbonat, nötig, die Verschleißschutzschicht mittels geeigneter Zusätze UV-resistent zu gestalten, damit sich die oberste Kunststoffschicht bei Freibewitterung nicht zersetzt und damit die Haftung der Verschleißschutzschicht verschlechtert. Um dies zu vermeiden, wird beispielsweise ein UV-Absorber im Lack gelöst, der nach Aushärtung des Lacks das Substrat vor Lichteinwirkung schützen soll. Lacke sind auf Dauer nicht verschleißbeständig.
- Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, welches ermöglicht, Einlagerungs- oder Mehrlagenschichten, die optische Eigenschaften, insbesondere UV-Eigenschaften, wie Beständigkeit und Absorption oder Reflexion der UV-Strahlung, besitzen, mit hoher Verschleißbeständigkeit auf Substraten, insbesondere Substraten, die bei Bewitterung degradieren können, wie beispielsweise Kunststoffbauteilen, zu kombinieren.
- Vorteile der Erfindung
- Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Aufbringen von Schutzschichten mit optischen Eigenschaften, insbesondere mit guten UV-Schutzfunktionen, auf Oberflächen mittels mindestens zweier unterschiedlicher Abscheideschritte einge-

setzt. Der eine Schritt besteht in einem plasmagestützten CVD-Verfahren und der mindestens eine andere Schritt in einer Stoffabscheidung mittels PVD-Technik. Durch die Kombination dieser Verfahren in einem Vakuumrezipienten werden die Investitionskosten deutlich gesenkt. Durch einen gleichzeitigen Betrieb beider Abscheidungsprozesse können sich die Beschichtungszeiten weiter reduzieren, was eine zusätzliche Kostensenkung mit sich bringen kann. Die Abscheidung der Verschleißschuttschicht wird vorteilhafterweise mit Hilfe der Plasmapolymerisation realisiert. Dies ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem eine verdampfbare chemische Verbindung, beispielsweise eine aliphatische - aromatische oder olefinische Kohlenwasserstoffverbindung, bevorzugt Methan, Ethan, Ethylen oder Acetylen, eingesetzt wird. Besonders bevorzugt ist es, eine siliziumorganische Verbindung, bestehend aus den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Wasserstoff oder mit zusätzlichem Stickstoff und/oder Sauerstoff, darunter vorteilhafterweise Tetramethylsilan (TMS), Hexamethyldisilan (HMDS), Hexamethyldisilazan (HMDS(N)), Tetraorthosilicat (TEOS), Dimethyldiethoxysilan (DMDEOS), Methyltrimethoxysilan (MTMOS), Tetramethyldisiloxan (TMDS(O)), Divinyltetramethyldisiloxan (VSI2), ganz besonders vorteilhaft Hexamethyldisiloxan (HMDS(O)) einzusetzen. Diesen „Monomeren“ - von denen sich viele auf klassisch chemischen Wegen nicht polymerisieren lassen - können weitere verdampfbare Zusatzstoffe zugemischt werden, z.B. metallorganische Verbindungen, wie Tetraethylorthotitanat (TEOT), Tetraisopropylorthotitanat (TIPOT) oder Tetrakisdimethylaminotitanat.

In einer anderen vorteilhaften Ausführung können auch halogenierte Zusatzstoffe wie Tetrafluormethan, Chloroform oder Freone eingesetzt werden. Das Monomer-/Zusatzstoff-Gemisch wird nun im Rezipienten einem elektrischen Feld ausgesetzt, das ein Plasma des Dampfes zu zünden vermag. Hierbei werden die Dampfmoleküle aktiviert und fragmentiert in Ionen und

Radikale. Diese hochreaktiven Fragmente kondensieren sich auf der Substratoberfläche und setzen sich zu einem neuen, sehr dichten Monomernetzwerk zusammen. Um die Isolierung der für das elektrische Feld notwendigen Elektroden mit isolierenden Schichten zu verhindern, was besonders bei der Verwendung siliziumhaltiger Dämpfe auftreten kann, empfiehlt sich die Speisung des Plasmas mit elektrischen Hochfrequenzfeldern in einem Frequenzbereich zwischen 50 KHz und 2,45 GHz, bevorzugt zwischen 400 KHz und 2,45 GHz. Wegen der höheren Abscheiderate ist es besonders vorteilhaft Radiofrequenz- (13,56 MHz) oder Mikrowelleneinstrahlung (2,45 GHz) einzusetzen. Mikrowellenplasmen können gepulst oder ungepulst mit oder ohne Magnetfeldunterstützung (ECR) betrieben werden. Die Pulsfrequenzen können zwischen wenigen Hertz und 10 KHz liegen, bevorzugt im Bereich zwischen 50 Hz und 2 KHz, wobei das Pulsdauer-zu Pausendauer-Verhältnis frei eingestellt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführung kann bei einem Mikrowellenplasma durch räumliche Separierung des Plasmas vom Abscheidebereich die chemische Struktur und die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht freier eingestellt werden, weil die Fragmentierung der Monomermoleküle schonender und besser steuerbar verläuft.

Dies kann in einer Ausführung durch die sogenannte „Remote-Anordnung“ erzielt werden, bei der ein Edelgas und/oder ein nichtbeschichtendes Gas (sog. Reaktivgas, z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Ammoniak, Lachgas, Halogen) in der Quelle und/oder in Quellennähe aktiviert und fragmentiert wird und durch eine entsprechend geführte Gasströmung in Richtung des Substrates gelangt. Dort erst trifft das aktivierte Reaktivgas auf das Monomergas, wodurch dieses seinerseits aktiviert und fragmentiert wird. Weiterer Vorteil dieser Anordnung ist die bessere Kontrolle der thermischen Belastung, vor allem bei mikrowellenabsorbierenden Materiali-

en, wie z.B. Kunststoffen, da die Quelle, und damit der Ort der höchsten Plasmadichte, weiter vom Substrat entfernt ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführung des Verfahrens lassen sich durch Substratbeheizung und/oder Ionenbeschuss abgeschiedene Polymernetzwerke zusätzlich verdichten. Da die zusätzliche Beheizung bei temperaturempfindlichen Stoffen, insbesondere Kunststoffmaterialien, ihre Grenzen hat, ist ein Ionenbeschuss vorteilhaft, denn Verdichtung, d.h. Neuarrangement von Bindungen im Netzwerk in Richtung maximaler Bindungsabsättigung der am Netzwerk beteiligten Atome, kann mit vergleichsweise geringem Wärmeeintrag kombiniert werden. Insbesondere die Verwendung einer Vorspannung (Bias) am Substrat über eine hinter dem Substrat angebrachte Elektrode hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen. Dadurch können Ionen direkt auf das Substrat gezogen werden. Hierbei können gepulste und ungepulste Bias-Spannungen eingesetzt werden. Im Falle des Pulsens sind Frequenzen zwischen 5 KHz und 27 MHz einsetzbar, insbesondere zwischen 10 KHz und 13,56 MHz. Bias-Spannungen können additiv zum PECVD-Prozeß, z.B. Mikrowellenplasmapolymerisation verwendet werden. Sie können in einer anderen Ausführung aber auch als einzige Quelle für die PECVD-Abscheidung der Verschleißschuttschicht eingesetzt werden. Hierbei haben sich besonders Hochfrequenz-Biasspannungen als vorteilhaft erwiesen, insbesondere solche mit Frequenzen im Bereich 50 KHz bis 800 KHz oder 13,56 MHz.

Besondere optische Eigenschaften, insbesondere UV-Schutz können auf drei Wegen realisiert werden: erstens durch ein Paket von dünnen Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes, die UV-Licht zu reflektieren vermögen; zweitens durch eine Absorptionsschicht, in der das UV-Licht absorbiert und in andere Energieformen umgewandelt wird; und drittens durch Einlagerung von Atom-, bzw. Molekülverbunden,

sog. Clustern, deren Größe und Konzentration in der Matrix so gewählt ist, daß UV-Strahlung mit diesen Clustern effektiv wechselwirken kann.

- Die UV-Schutzfunktion kann durch Metallverbindungen und im Falle von Clustern auch durch reine Metalle realisiert werden. Diese können in die Verschleißschicht als Partikel, Phasen oder Zwischenschichten, z.B. auch in Form von Multilagenschichtpaketen integriert werden. Dies wird mit Hilfe eines Zerstäubungsverfahrens (Sputtern) realisiert, bei dem vor die Kathode ein metallisches oder nichtmetallisches 'Target' geklemmt wird, von dem sukzessive durch in Richtung der Kathode beschleunigte Ionen oberflächlich Atome, Atomverbünde und Partikel verdampft, bzw. zerstäubt (gesputtert) werden. Dazu ist es möglich, DC-Magnetron-Sputtern, Pulsmagnetron-sputtern, Doppelkathoden- oder Hochfrequenz-Sputtern einzusetzen.

- Zur erfindungsgemäßen Integration der UV-Schutzfunktion ist beim Einsatz isolierender Targetmaterialien, z.B. Oxiden, der Einsatz einer bipolar gepulsten Doppelkathode besonders geeignet. Sehr vorteilhaft ist der Einsatz dieser Technik auch im Hinblick darauf, daß beim PECVD-Prozeß entstehende, dielektrische Verschleißschuttschichten auch auf die Kathodentargets abgeschieden werden können, um dort einen isolierenden Belag zu bilden, der die Zerstäubungsrate sukzessive bis auf Null zu drosseln vermag („Vergiftung der Targets“). Beim Betrieb bipolar gepulster Doppelkathoden kann dieser Belag durch die wechselseitige Umpolung der Einzelkathoden wieder abgestäubt werden, wodurch eine nachhaltige Vergiftung der Targets verhindert wird.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführung wird eine Hohlkathode verwendet. Deren Vorteil liegt darin, daß durch die kontinuierliche Gasströmung, die aus der Hohlkathode heraus

geführt wird, eine Beschichtung der Targets, die innerhalb der Hohlkathode angebracht sind, nicht möglich ist.

5 In einer vorteilhaften Ausführung werden zum Sputtern der UV-Schutzschicht Oxide, Silizide, Carbide, Boride, Nitride, Sulfide, Fluoride, Selenide, Telluride der Elemente der vierten bis sechsten Nebengruppe sowie der Elemente La, Ce, Zn, In, Sn, Al, Si, Ge, Sb, Bi und/oder deren Mischungen verwendet. Dadurch können metallische, aber auch oxidische, 10 silizidische, carbidische, boridische, nitridische, sulfidische, fluoridische, selenidische und/oder telluridische Einlagerungen in das Schichtsystem integriert werden.

15 Das Abscheiden des einzulagernden, optisch wirksamen Materials durch eine Magnetronsputtertechnik kann erfindungsgemäß entweder dadurch erfolgen, daß man Targets aus Elementen, z.B. Titan, Zink oder Silizium (s.o.), Legierungen, z.B. Al-Mg-Si oder Zr-Al, oder entsprechende Verbindungen, z.B. TiO, ZnS, SiO usw., mit Hilfe von Edelgasen, z.B. Argon, zerstäubt, die dann anschließend erst in der PECVD- 20 Prozeßatmosphäre zu den Verbindungen gewünschter Stöchiometrie reagieren. Oder man zerstäubt bereits mit dem Gas, mit dem die chemische Reaktion stattfinden soll (dem „Reaktivgas“), wobei der Prozeß wegen Vergiftungsgefahr sehr genau kontrolliert werden muß, z.B. mit Hilfe des Plasmaemissionsmonitoring. Aber auch in dieser Ausführung kann eine definierte Nachreaktion in der Atmosphäre des PECVD-Prozesses gewünscht und eingestellt werden. 25

30 Zur Einstellung der Nachreaktion dienen Prozeßparameter wie das Verhältnis von Mittlerer Freier Weglänge der Partikel zwischen Stößen mit Reaktivgas oder Dampfmolekülen (durch den Prozeßdruck gegeben), eingekoppelte Leistung im PECVD- und FVD-Prozeß oder Target-Substrat-Abstand.

Als Reaktivgase können nichtbeschichtende Gase wie z.B. Sauerstoff, Wasserstoff, Diboran, Stickstoff, Lachgas, Ammoniak, Stickstofftrifluorid, Schwefelwasserstoff und/oder Fluor eingesetzt werden. Beschichtende Gase, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, bororganische Verbindungen, halogenierte Kohlenwasserstoffe können ebenfalls zur Nachreaktion eingesetzt werden, werden aber nicht als Zerstäubungs- und Reaktivgase verwendet, sondern als Monomere.

Um die chemische Zusammensetzung der Schicht genau einzustellen und die Vergiftung der Targets besser zu kontrollieren, wird in einer besonders vorteilhaften Ausführung direkt an den Kathoden das Gas eingeführt, mit dem die Targets zerstäubt werden sollen (das „Sputtergas“), während das Reaktivgas mit definiertem Abstand zu den Targets zugeführt wird. Dies ist in einfachster Weise durch getrennte Gaszuführungen (sog. Gasrähmen) realisiert.

Im Falle von einzulagernden Partikeln kann die Größe derselben über den Target-/Substrat-Abstand und den Gasdruck eingestellt werden.

Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn das Verfahren so durchgeführt wird, daß die beiden Schritte gleichzeitig erfolgen. Dadurch entsteht mindestens eine Schicht mit den gewünschten optischen und Verschleißschutz-Eigenschaften, wobei der durch Sputtern aufgebrachte UV-Schutz homogen in der Verschleißschuttschicht eingelagert sein kann. Die Chemie der eingelagerten Moleküle, Partikel oder Lagen wird dabei durch Reaktionen mit dem Reaktivgas und/oder Molekülen, Fragmenten, Atomen des Monomerdampfes aus dem PECVD-Prozeß beeinflusst. Darüberhinaus sind Reaktionen in der abgeschiedenen Schicht vorhanden. Beispielsweise werden zerstäubte Atome, Cluster oder Partikel oxidationsempfindlicher Elemente oder Verbindungen wie z.B. Aluminium, spätestens bei der

Einlagerung in eine Siloxan-Plasmapolymerschicht oxidiert. Ist noch eine ausreichende Konzentration an Monomerdampf im Prozeßgas vorhanden, so wird die Reaktion wie beschrieben schon vor dem Auftreffen auf die Schicht vonstatten gehen.

5 Ein Kernbestandteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist genau diese gegenseitige chemische Beeinflussung von PECVD- und PVD-Verfahren, die bei Gleichzeitigkeit der Prozesse besonders stark ausgeprägt ist.

10 Es ist möglich, das Verfahren in einer nicht unterteilten Einkammeranlage durchzuführen, wobei die reaktiven Bestandteile des Sputterprozesses wie oben beschrieben dann zum großen Teil aus dem Monomerdampf der Plasmapolymerisation stammen.

15 Es ist jedoch auch in vorteilhafter Weise möglich, durch mehrfach hintereinander durchgeführte Schritte: Reaktivsputtern, Plasmapolymerisation, Reaktivsputtern usw., die Zusammensetzung der durch Zerstäubung abgeschiedenen Schichtbestandteile genauer einzustellen, sofern während des Plasmapolymerprozesses die Kathodenschutter geschlossen sind, so daß sich die Kathodentargets nicht mit Plasmapolymer belegen können. Hierbei resultiert eine eher schichtartige Verteilung der Einlagerung in der Matrix.

25 In einer vorteilhaften Ausführung kann aber auch eine etwas weitergehende Trennung der Prozeßgasatmosphären dadurch erreicht werden, daß man zwischen PVD- und PECVD-Prozeß abpumpt, Edelgas einläßt, wieder abpumpt, und dann erst das Monomer einläßt.

30 Eine erfindungsgemäße Prozeß- und Anlagenvariante ist eine Vakuumkammer, die mit einer Kompartimentierung der Prozeßbereiche innerhalb der Vakuumkammer ohne Schleusentechnik, aber z.B. mit Blechblenden und entsprechender Frischgas- und Abgasströmungsführung ausgerüstet wird. Dadurch wird ebenfalls eine etwas stärkere Trennung der unterschiedlichen

35

Prozesse erreicht, die eine gezielte Anpassung an die gewünschte Stöchiometrie der PVD-Abscheidung erlaubt.

Ein Mehrlagenschichtaufbau der Verschleißschutzmatrix kann in einer weiteren vorteilhaften Ausführung auch bewußt so gewählt werden, um extreme Verschleißfestigkeit mit guter Homogenität und ausgezeichneten UV-Schutzeigenschaften, beispielsweise Reflexion kritischer UV-Lichtwellenlängen an dem Mehrlagenpaket, zu erzielen.

Um Einfärbung zu vermeiden und den Reflexionsgrad zu maximieren, sind hierbei Schichten mit genau definierter Dicke, guter Dickenhomogenität und abwechselnd großen und kleinen Brechungsindizes nötig. Hierbei trägt die Matrix sowohl mit ihrer Härte zum Verschleißschutz, als auch mit ihrem Brechungsindex zum Interferenzschichtpaket bei.

In einer besonders vorteilhaften Ausführung wird bei weichen Substratmaterialien, wie z.B. Kunststoffen, eine weiche Matrixbasisschicht abgeschieden, die mit wachsender Schichtdicke kontinuierlich in ihrer Härte gesteigert wird. Darin werden die einzelnen Lagen des Reflektionsschichtpaketes eingelagert. Das Gesamtschichtpaket schließt nach oben mit einer extrem verschleißfesten Deckschicht ab.

Die Verschleißschutzmatrix kann in einer weiteren vorteilhaften Ausführung auch so abgeschieden werden, daß die Härte- und Elastizitätsanpassung an Substrat und Verschleißbelastung schrittweise erfolgt. Dies hat ein Multilagenschichtpaket zur Folge. Dabei wird das optische Funktionsmaterial sehr vorteilhaft ebenfalls in einzelnen Schichten abgeschieden.

Im Falle eines UV-Reflektionsschichtpaketes, das in eine Multilagen-Verschleißschutzmatrix integriert werden soll, ist es von besonderem Vorteil, wenn die einzelnen Verschleißschutzschichten nicht nur im Hinblick auf ihre Härte und Elastizität, sondern auch im Hinblick auf ihren Brechungsindex optimiert werden. Dadurch kann die Verschleiß-

schutzmatrix optische Funktionalität im Rahmen des Interferenzschichtpaketes übernehmen.

5 In einer anderen Ausführung, bei der Partikel in die Matrix eingelagert werden, ist es möglich diese in einem Konzentrations-, Morphologie- und/oder Stöchiometriegradienten in die Matrix einzubinden. Dafür werden die Sputter- und/oder die Reaktivgasparameter während des PVD-Prozesses kontinuierlich verändert. Insbesondere in Kombination mit einem Härtegra-
10 dienten der Verschleißschutzschicht können solche Partikeleinlagerungsgradienten vorteilhaft für optische Belange eingesetzt werden.

15 Die Dicke der Kombischicht und die Konzentration der optischen Funktionsmaterialien wird über die Dauer der Abscheidungsprozesse, den Druck, die Strömungsverhältnisse und die eingestrahlte Energie eingestellt.

20 Zeichnung

Die Erfindung ist in den nachstehenden Zeichnungen und den Ausführungsbeispielen näher erläutert.

25 Figur 1 zeigt einen möglichen Schichtaufbau auf ein Substrat bei gleichzeitigem Betrieb von Sputter- und Mikrowellenquelle, Figur 2 zeigt einen Schichtaufbau bei abwechselndem Betrieb von Sputter und Mikrowellenquelle, Figur 3 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, Figur 4 zeigt eine Mehrkammervorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und Figur 5 einen
30 Schnitt durch die Vorrichtung gemäß Figur 4 nach der Linie V-V.

35 Beschreibung der Ausführungsbeispiele

- Figur 1 zeigt einen Schichtaufbau bei gleichzeitigem Betrieb von Sputter- und Mikrowellenquelle. Auf einem Substrat 10, beispielsweise bestehend aus Polycarbonat, PVC, Polyethylen oder einem anderen Kunststoff oder einem anderen Substrat, ist eine Schicht aufgebracht, die aus zwei Bestandteilen besteht. Der eine Bestandteil 11, der die Schichtmatrix ausmacht, ist eine Verschleißschuttschicht aus durch Plasmapolymersation aufgebrachtem Polysiloxan. In diese Schicht 11 sind durch Zerstäuben, z.B. reaktives Doppelkathoden-Sputtern, Metallverbindungsteilchen 12 als UV-Schutz eingebracht, die beispielsweise aus Zinksulfid, Titandioxid, Cerdioxid oder dergleichen bestehen. Die Teilchen 12 sind homogen in der Verschleißschuttschicht 11 eingebracht.
- Figur 2 zeigt den Schichtaufbau auf einem Substrat 20, ebenfalls beispielsweise bestehend aus Polycarbonat, Polyethylen etc. Auf der Schicht 21, bestehend aus einer durch Plasmapolymersation aufgetragenen Polysiloxanschicht, sind abwechselnd Schichten 22 bestehend aus der gesputterten Metallverbindung und weitere Polysiloxanschichten 21 aufgebracht. Den Abschluß zum tribologischen Kontakt hin bildet eine verschleißfeste Deckschicht. Die Lagen 22 sind in die Matrixschicht eingelagert. Dieses Schichtpaket aus den abwechselnden Schichten 21 und 22, die vorteilhafterweise einen stark unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen, ermöglicht, daß an diesem Mehrschichtenpaket eine Reflexion von kritischen Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung durch Interferenz erfolgt.
- Figur 3 zeigt eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei eine sogenannte Einkammeranlage mit getrennter Gaszuführung beschrieben ist. Die Vorrichtung 30 besteht aus einer Kammer 36, in der die Reaktion stattfindet. In dieser Kammer ist auf einem Träger, der nicht dargestellt ist, ein Substrat 31 angeordnet. Auf der

einen Seite der Kammer 36 ist eine Zuführung 37 für das Siliziummonomergas angeordnet. Der Zuführung 37 für das Siliziummonomergas entgegengesetzt angeordnet ist die Zuführung 32 für das Sputtergas. Zwischen den beiden Öffnungen 38 und 39, die von der Zuführung 32 für das Sputtergas in die Reaktionskammer 36 weisen, ist eine Kathode 34, die mit einer nicht dargestellten Spannungsquelle verbunden ist, angeordnet, auf der wiederum das Target 35, bestehend aus der zu sputternden Verbindung, aufgebracht ist. Zusätzlich kann ein Reaktivgas über die Reaktivgaszuführung 39 b in die Kammer eingelassen werden. In der Nähe des Substrats ist ein Mikrowellengenerator 33 angebracht, der das Plasma erzeugt.

In Figur 4 und 5 ist eine weitere Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Es handelt sich dabei um eine Mehrkammeranlage mit Kompartimentierung. Die Vorrichtung besteht aus vier durch Trennbleche 54 separierten Kammerbereichen 47, 48, 49 und 50. Im ersten und zweiten Reaktionsbereich 47, 50 ist jeweils eine PECVD-Quelle 42, z.B. eine Mikrowellenantenne mit dazugehöriger Stromversorgung zusammen mit jeweils einer Zuleitung 43 für das Siliziummonomer angebracht. Ein Substrat 41 ist in der Zeichnung im zweiten Kammerkompartiment 48 angeordnet. Im Kompartiment 48 und 49 findet das reaktive Sputtern statt, wobei im Kompartiment 48 eine erste Sputteranlage 61 und im Kompartiment 49 eine zweite Sputteranlage 62 angeordnet sind. Die Sputteranlagen 61, 62 verfügen jeweils über eine Kathode 52. Auf den Kathoden 52 ist je ein Target 53 aufgeklemmt. Die Gasversorgung der Kompartimente 47, 48 erfolgt durch jeweils eine Zuleitung 44 für das Sputtergas und jeweils eine Zuleitung 51 gegebenenfalls für ein Reaktivgas. Der Transport des Substrates 41 von Kompartiment zu Kompartiment erfolgt durch einen Drehtisch 60, der ebenfalls Trennbleche aufweist, um eine teilweise Trennung der Prozessgasatmosphären in den einzelnen Kompartimenten 47, 48, 49,

5 50 zu gewährleisten. Nach erfolgter Beschichtung durch Sputtern wird das Substrat 41 in das erste Kompartiment 47 transferiert und dort mit dem zu beschichtenden Gas im Plasma in Verbindung gebracht. Nach jedem Reaktionsschritt wird das Substrat in die jeweils andere Kammer überführt, bis der gewünschte Mehrlagenaufbau auf dem Substrat erzielt wurde.

5

Ansprüche

- 10 1. Verfahren zum Aufbringen von mindestens einer Verschleiß-
schuttschicht mit optischen Eigenschaften auf Oberflächen
mittels mindestens zweier unterschiedlicher Abscheideschrit-
te, dadurch gekennzeichnet, daß der eine Schritt ein plas-
magestützter CVD-Prozeß zur Abscheidung einer Verschleiß-
15 schutz-Matrix und der andere Schritt eine Stoffabscheidung
mittels einer PVD-Technik zur Einlagerung optisch funktiona-
len Materials in die Matrix umfaßt.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
das aus dem PVD-Prozeß stammende Material chemisch vom
PECVD-Prozeß und/oder der abgeschiedenen Matrix beeinflusst
wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die beiden Schritte in einer Reaktionskammer durchgeführt
werden.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß die plasmagestützte Stoffabscheidung eine Plasmapolyme-
risation ist.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß in dem Plasma monomere Kohlenwasserstoffverbindungen
und/oder Siliziumverbindungen enthalten sind, ausgewählt aus
der Gruppe bestehend aus aliphatischen - aromatischen oder

olefinischen Kohlenwasserstoffverbindungen, bevorzugt Methan, Ethan, Ethylen oder Acetylen, siliziumorganische Verbindungen, bestehend aus den Elementen Silizium, Kohlenstoff und Wasserstoff oder mit zusätzlichem Stickstoff und/oder Sauerstoff, insbesondere Tetramethylsilan (TMS), Hexamethyldisilan (HMDS), Hexamethyldisilazan (HMDS(N)), Tetraorthosilicat (TEOS), Dimethyldiethoxysilan (DMDEOS), Methyltrimethoxysilan (MTMOS), Tetramethyldisiloxan (TMDS(O)), Divinyltetramethyldisiloxan (VSI2), ganz besonders vorteilhaft Hexamethyldisiloxan (HMDS(O)).

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschleißschutzmatrix einen der zu einer graduellen Veränderung mechanischer Eigenschaften über die Schichtdicke führt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtgradient ein Gradient der Stöchiometrie und/oder der Morphologie ist, der zu einer graduellen Veränderung mechanischer Eigenschaften über die Schichtdicke führt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Variation der Prozeßgasatmosphäre durch Gasumschungsverhältnisse und/oder der elektrischen Parameter der eingestrahlten Energie, insbesondere der Leistung, über die Dauer des Prozesses eingestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verschleißschutzmatrix die Härte- und Elastizitätsanpassung zwischen Substrat und tribologischer Kontaktfläche (Deckschicht) schrittweise mit einem Multilagenschichtpaket erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Plasma durch Mikrowellen- und/oder Hochfrequenzanregung generiert wird.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mikrowellenplasma-gestützte CVD-Abscheidung durch gepulste Mikrowelleneinstrahlung erzeugt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Anlegen einer Vorspannung am Substrat, und/oder am Substrattisch der Ionenbeschuß der abgeschiedenen Schicht erhöht wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorspannung gepulst betrieben wird.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Integration der optischen Funktion mittels einer PVD-Technik erfolgt.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte PVD-Technik ein Sputterverfahren ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Sputtern durch eine Hohlkathodenquelle erfolgt.
- 30 17. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die abzuscheidenden Verbindungen, die die optische Funktion, insbesondere UV-Schutz, übernehmen, ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Oxiden, Siliziden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Sulfiden, Fluoriden, Seleniden, Telluriden der Elemente der vierten bis sechsten Nebengruppe, der Elemente La, Ce, Zn, In, Sn, Al, Si, Ge, Sb, Bi und/oder deren Mischungen.
- 35

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Sputtern von einem Target erfolgt, welches mindestens einen Bestandteil der aufzubringenden Verbindung enthält.
- 5 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zerstäuben des Targets ein Edelgasplasma, ein Sauerstoff- oder Stickstoffplasma gezündet wird oder ein Plasma, das aus einer Mischung von Edelgas und Reaktivgas besteht.
- 10 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das zerstäubte Material in einem Reaktivgasplasma und dem Monomerplasma zur gewünschten Stöchiometrie nachreagiert.
- 15 21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der PECVD- und der PVD-Prozeß gleichzeitig erfolgen.
- 20 22. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Prozesse zumindest einmal aufeinanderfolgen und sich eine Mehrlagen- oder Multilagenschicht bildet.
- 25 23. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der PVD-Prozeß so geführt wird, daß in der Matrix ein Gradient der Konzentration, der Stöchiometrie und/oder der Morphologie des eingelagerten Materials ausgebildet wird.
- 30 24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine aufgebrachte Schicht auf elektromagnetische Strahlung im ultravioletten Bereich des Spektrums Absorptionseigenschaften aufweist.
- 35 25. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgebrachten Schichten unterschied-

liche Berechnungsindizes besitzen, die zur Reflektion der elektromagnetischen Strahlung im ultravioletten Bereich des Spektrums führen.

1 / 3

FIG. 1

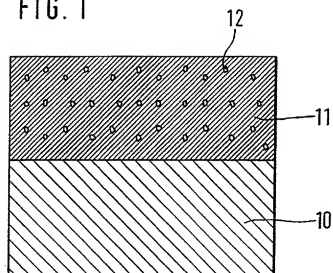
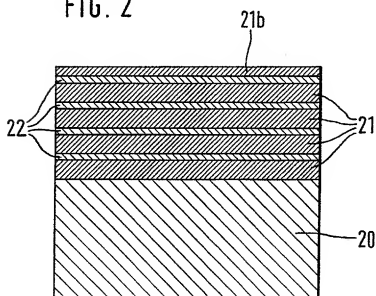


FIG. 2



2 / 3

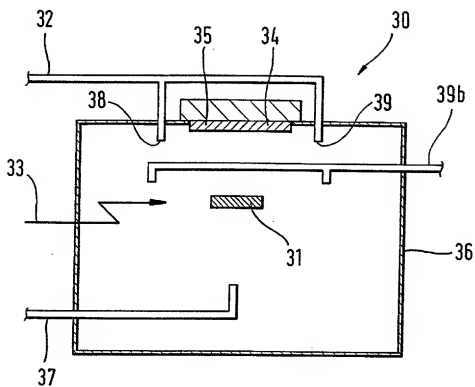
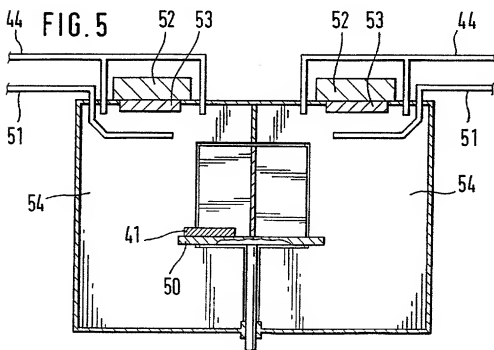
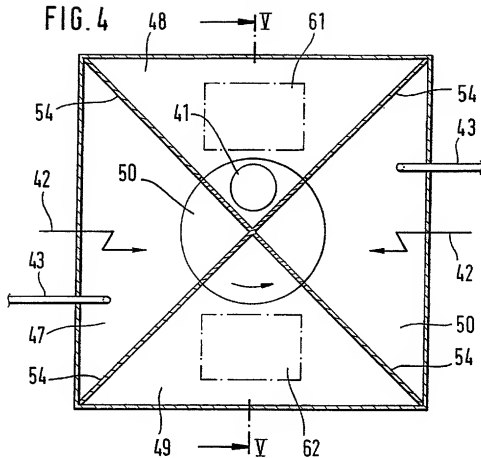


FIG. 3

3 / 3

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. appl. Application No.
PCT/DE 99/01326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C16/30 C23C14/06 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 801 146 A (CETEY CENT TECNOLOG VUOTO) 15 October 1997 (1997-10-15)	1, 3-9, 14, 15, 17-19, 22 25
Y	the whole document ---	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8152 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 1981-95950d XP002120699 "FORMING HARD COATING OF ORGANIC-INORGANIC COMPLEXON PLASTIC BASE...." & JP 56 147829 A (ASAHI GLASS CO LTD), 17 November 1981 (1981-11-17)	1, 3-5, 14, 17, 21, 23, 24
Y	abstract --- -/-	15, 16, 18, 19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 1999

Date of mailing of the international search report

08/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuil, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. n. Application No
PCT/DE 99/01326

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 016451 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 20 January 1995 (1995-01-20)	1, 3-5, 10, 14, 15, 22
Y	abstract	18, 19
X	FRACASSI F ET AL: "PLASMA-ASSISTED DEPOSITION OF TUNGSTEN-CONTAINING SILOXANE THIN FILMS" THIN SOLID FILMS, vol. 264, no. 1, 1 August 1995 (1995-08-01), pages 40-45, XP000523146 ISSN: 0040-6090 paragraph '0004!	1, 2
A	---	20
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 245 (C-368), 22 August 1986 (1986-08-22) & JP 61 073881 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 16 April 1986 (1986-04-16)	15, 16
	abstract	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 327 (P-1240), 20 August 1991 (1991-08-20) & JP 03 120519 A (CANON INC), 22 May 1991 (1991-05-22)	1
A	abstract	2-25
Y	US 5 242 740 A (COEURET FRANCOIS ET AL) 7 September 1993 (1993-09-07) column 4, line 13 -column 5, line 7	25
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 356 (C-0745), 2 August 1990 (1990-08-02) & JP 02 129375 A (FUJITSU LTD), 17 May 1990 (1990-05-17)	11
	abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31 October 1995 (1995-10-31) & JP 07 153071 A (TDK CORP), 16 June 1995 (1995-06-16)	12, 13
	abstract	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte onal Application No

PCT/DE 99/01326

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0801146 A	15-10-1997	IT RM960240 A	17-10-1997
JP 56147829 A	17-11-1981	NONE	
JP 07016451 A	20-01-1995	NONE	
JP 61073881 A	16-04-1986	NONE	
JP 03120519 A	22-05-1991	NONE	
US 5242740 A	07-09-1993	FR 2673633 A	11-09-1992
		CA 2062257 A	07-09-1992
		DE 69200870 D	26-01-1995
		EP 0502790 A	09-09-1992
		JP 5247242 A	24-09-1993
JP 02129375 A	17-05-1990	JP 2906239 B	14-06-1999
JP 07153071 A	16-06-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. online Abzeichen

PCT/DE 99/01326

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C23C16/30 C23C14/06 B05D7/24		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C23C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
X	EP 0 801 146 A (CETEV CENT TECNOLOG VUOTO) 15. Oktober 1997 (1997-10-15)	1,3-9, 14,15, 17-19,22 25
Y	das ganze Dokument	---
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8152 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 1981-95950d XP002120699 "FORMING HARD COATING OF ORGANIC-INORGANIC COMPLEXON PLASTIC BASE..." & JP 56 147829 A (ASAHI GLASS CO LTD), 17. November 1981 (1981-11-17)	1,3-5, 14,17, 21,23,24
Y	Zusammenfassung	15,16, 18,19
	---	---
	---	---
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgenutzt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>		
<p>* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung wird nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>* "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. November 1999		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 08/11/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ekhuult, H

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) Juli 1992

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31. Mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 016451 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 20. Januar 1995 (1995-01-20) Zusammenfassung	1,3-5, 10,14, 15,22
Y	----- Zusammenfassung	18,19
X	FRACASSI F ET AL: "PLASMA-ASSISTED DEPOSITION OF TUNGSTEN-CONTAINING SILOXANE THIN FILMS" THIN SOLID FILMS, Bd. 264, Nr. 1, 1. August 1995 (1995-08-01), Seiten 40-45, XP000523146 ISSN: 0040-6090 Absatz '0004!	1,2
A	----- Absatz '0004!	20
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 245 (C-368), 22. August 1986 (1986-08-22) & JP 61 073881 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 16. April 1986 (1986-04-16) Zusammenfassung	15,16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 327 (P-1240), 20. August 1991 (1991-08-20) & JP 03 120519 A (CANON INC), 22. Mai 1991 (1991-05-22) Zusammenfassung	1
A	----- Zusammenfassung	2-25
Y	US 5 242 740 A (COEURET FRANCOIS ET AL) 7. September 1993 (1993-09-07) Spalte 4, Zeile 13 -Spalte 5, Zeile 7	25
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 356 (C-0745), 2. August 1990 (1990-08-02) & JP 02 129375 A (FUJITSU LTD), 17. Mai 1990 (1990-05-17) Zusammenfassung	11
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 09, 31. Oktober 1995 (1995-10-31) & JP 07 153071 A (TDK CORP), 16. Juni 1995 (1995-06-16) Zusammenfassung	12,13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nationales Abzeichen

PCT/DE 99/01326

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0801146 A	15-10-1997	IT RM960240 A	17-10-1997
JP 56147829 A	17-11-1981	KEINE	
JP 07016451 A	20-01-1995	KEINE	
JP 61073881 A	16-04-1986	KEINE	
JP 03120519 A	22-05-1991	KEINE	
US 5242740 A	07-09-1993	FR 2673633 A	11-09-1992
		CA 2062257 A	07-09-1992
		DE 69200870 D	26-01-1995
		EP 0502790 A	09-09-1992
		JP 5247242 A	24-09-1993
JP 02129375 A	17-05-1990	JP 2906239 B	14-06-1999
JP 07153071 A	16-06-1995	KEINE	